

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 12 月 18 日 (18.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/104334 A1

- (51) 国際特許分類: C09B 47/12, 47/067, 47/08, C07D 487/22, G03G 5/06 (TAKAKI, Kenji) [JP/JP]; 〒614-8375 京都府 八幡市 男山弓岡 2 番地 B 2 3-5 0 2 号 Kyoto (JP). 山崎 康寛 (YAMASAKI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒572-0019 大阪府 寝屋川市 三井南町 3 0 番 3-3 0 8 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07240
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 9 日 (09.06.2003) (74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒540-0001 大阪府 大阪市 中央区 城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2002-168580 2002 年 6 月 10 日 (10.06.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): オリエン
ト化学工業株式会社 (ORIENT CHEMICAL INDUS-
TRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒535-0022 大阪府 大阪市 旭区
新森 1 丁目 7 番 1 4 号 Osaka (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高木 謙治
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: μ -OXO-CROSSLINKED DISSIMILAR METAL PHTHALOCYANINE COMPOUND AND PROCESS FOR SELECTIVELY PRODUCING THE SAME(54) 発明の名称: μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物及びその選択的製造方法(57) Abstract: Novel μ -oxo crosslinked dissimilar metal phthalocyanine compound; and a process for selectively producing the μ -oxo crosslinked dissimilar metal phthalocyanine compound in a simple manner with high yield. This μ -oxo crosslinked dissimilar metal phthalocyanine compound comprises a metal phthalocyanine containing central metal M1 and a metal phthalocyanine containing central metal M2, the central metals M1 and M2 oxo crosslinked to each other.(57) 要約: 新規な μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物、およびその μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物を、簡便で、且つ選択的に高収率で得られる製造方法が開示されている。この μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物は、中心金属として M1 を含む金属フタロシアニンと中心金属として M2 を含む金属フタロシアニンの中心金属原子同士 (M1、M2) がオキソ架橋した化合物である。

WO 03/104334 A1

明 細 書

 μ -オキシソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物及びその選択的製造方法技術分野

- 5 本発明は、有機感光体等の電荷発生材料、光導電性材料、光記録材料、有機太陽電池材料、非線形光学材料等に有用な、新規な μ -オキシソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物及びその製造方法に関する。

背景技術

- 10 金属フタロシアニン系化合物は、半導体レーザーの発信波長域である800nm前後に感度を有する有機光導電性物質として注目されている。このような有機光導電性物質を有効成分とする有機感光体（OPC）は多数提案されており、例えば、チタニルフタロシアニン系化合物を電荷発生材料として用いた有機感光体の実用化されている。

- 15 また、最近では、発光ダイオード（LED）の普及等による光源の短波長化やカラーレーザービームプリンター（LBP）用OPC等に適した、新たな性能が付与された中高感度を有する電荷発生材料の探索も精力的に行われている。

光の照射によってフタロシアニン（Pc）化合物は電荷を発生し、その結晶変態、中心金属の有無および種類などにより様々な電気特性を示すことが知られている。

- 20 例えば、2種または2種以上のフタロシアニン化合物の混合結晶に関して、特開平2-272067号には、無金属フタロシアニンに、該無金属フタロシアニンに対して同量以下のチタニルフタロシアニンを加えた後、攪拌を行って結晶転移を行わしめるX型無金属フタロシアニン組成物の製造方法が記載されている。
- 特開平4-351673号には、オキシチタニウムフタロシアニンと少なくとも1種のヒドロキシメタルフタロシアニンとからなる混合結晶が記載されている。
- 25 特開平4-184452号には、チタニルフタロシアニンと多層型フタロシアニン誘導体とを含有する塗布液が記載されており、感光体に用いられている。特開平8-67829号には、フタロシアニン系化合物の少なくとも2種以上を酸に溶解させ、これを水と誘電率20以下の有機溶媒の混合液に添加し、フタロシアニン混晶体として析出させることを特徴とするフタロシアニン混晶体の製造方法

が記載されている。特開 2002-12790 号には、少なくとも 3 種の中心物質の異なるフタロシアニンからなる混晶が記載されている。

さらに、特開平 9-217020 号には新規な結晶変態を有する μ -オキソアルミニウムフタロシアニン二量体が記載されており、特開平 10-88023 号には μ -オキソガリウムフタロシアニン二量体が記載されている。また、特開平 7-295259 号には、アルコキシ橋かけ金属フタロシアニン二量体が記載されている。

特開平 6-145550 号には、チタニルフタロシアニン及び中心金属が 3 価のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン混合物を、アシッドペースティング法により水中に再沈させる方法が記載されている。しかしながら、上記文献には、 μ -オキソ架橋型の化合物についての記載はなく、またそれらを選択的に得ることについての記載もない。

μ -オキソ異種金属フタロシアニン二量体に関して、特開 2000-219817 号には、 μ -オキソアルミニウム／ガリウムフタロシアニン二量体が記載されている。しかしながら、ここに記載のフタロシアニン二量体は、確率論的に必ず、 μ -オキソアルミニウムフタロシアニン二量体と μ -オキソガリウムフタロシアニン二量体との 3 種の混合物として得られるものである。

また、米国特許第 4900817 号には、例えば、 $(\text{HO})\text{GePc}-\text{O}-\text{SiPcOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ であるような多環フタロシアニン化合物が記載されている。しかしながら、この多環フタロシアニン化合物は、中心金属が 4 価の Si や Ge である。また、その製法はヒドロキシ基置換金属(IV)フタロシアニンの有機溶剤中での脱水反応によるものである。

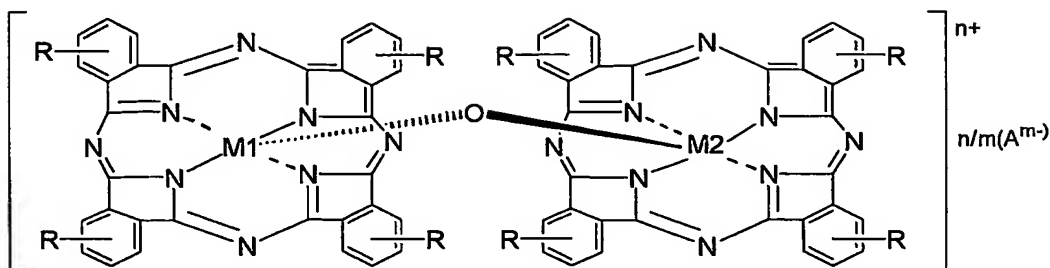
発明の開示

発明が解決しようとする技術的課題

本発明は、電荷発生材料として、有機感光体に光感度や電気特性について多様性をもたせることができる、新規な μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物を提供することを目的とする。また、本発明は、この μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物が簡便且つ選択的に高収率で得られる製造方法を提供することを目的とする。

その解決方法

すなわち、本発明は、式



I

〔式中、M1は最大3の原子価をとることができる金属原子（但しインジウムを除く）を表し、M2は4の原子価をとることができる金属原子を表し、Rはそれぞれ独立して1またはそれ以上の置換基および/または置換原子を表し、 (A^m-) はm価の対アニオンAを表し、 n/m は対アニオンの個数を表し、 n はM2の原子価に対応して0または1～3から選択される整数を表し、 m は1又は2を表す。〕

で示される μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物を提供するものであり、そのことにより上記の目的を達成できる。

また、本発明は、中心金属がハロゲン化金属(III)であるフタロシアニンと中心金属がオキシ金属(IV)であるフタロシアニンとを等モルずつ反応させる工程を包含する、 μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物の製造方法を提供するものであり、そのことにより上記の目的を達成できる。

さらに、本発明は、中心金属がハロゲン化金属(III)であるフタロシアニンと中心金属がオキシ金属(IV)であるフタロシアニンとを等モルずつ反応させる工程、および得られた化合物をアンモニア水を用いて洗浄する工程を包含する、 μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物の製造方法を提供するものであり、そのことにより上記の目的を達成できる。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1のXRDスペクトルである。

図2は、実施例1のTOF-MSスペクトルである。

図3は、実施例2のXRDスペクトルである。

図4は、実施例2のTOF-MSスペクトルである。

図5は、実施例4のXRDスペクトルである。

図6は、実施例4のTOF-MSスペクトルである。

図7は、実施例6のTOF-MSスペクトルである。

5 図8は、実施例7のTOF-MSスペクトルである。

図9は、実施例7の ^1H -NMRスペクトルである。

図10は、実施例7の ^{13}C -NMRスペクトルである。

図11は、実施例7のIRスペクトルである。

図12は、実施例7の近紫外-可視-近赤外吸光スペクトルである。

10 図13は、比較例2のTOF-MSスペクトルである。

発明の詳細な説明

本発明の μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物は、中心金属としてM1を含む金属フタロシアニンと中心金属としてM2を含む金属フタロシアニンの中心金属原子同士(M1、M2)がオキソ架橋した構造の化合物である。M1は、最大3の原子価をとることができる金属原子を意味する。例えば周期表3A族(例えばSc、Y)もしくは3B族(例えばAl、Ga、In、Tl)の金属原子はM1に含まれる。M2は4の原子価をとることができる金属原子を意味する。例えば周期表4A~7A族、8族、および4B~6B族の金属原子はM2に含まれる。周期表3A族もしくは3B族の金属原子(例えばAl、Ga)はM2に含まれない。尚、 μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物の構造中に含まれる状態では、M2は3価の形態で存在していてもよい。

本発明の μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物は、それらの芳香族環上にそれぞれ1以上の置換基および/または置換原子(R)を有していてもよい。置換基や置換原子の種類は、化合物中に安定に存在するものであれば特に限定されない。具体的には、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、イソアミル基)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基)、フェノキシ基、アリール基(例えば、フェニル基、トリル基)、アラルキル基(例えば、ベンジル基)、アリル基、アルケニル基、シアノ基、ハロゲン原子

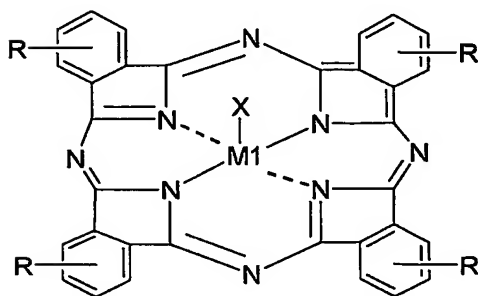
(例えば、C l、B r、I、F等)、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

また、本発明の μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物は、中心金属原子(M2)の原子価に対応して正電荷(n^+)を帯びることがある。そのため、溶液中では通常、適当な対アニオン(A)を伴う形態で存在する。対アニオン

(A)としては、例えばヒドロキシイオン(OH^-)、ハロゲンイオン(例えば Cl^-)、硫酸水素イオン(HSO_3^-)等の1価の無機アニオン、あるいは硫酸イオン等の2価の無機アニオンが挙げられる。好ましくは、反応後、アンモニア水を用いて洗浄した場合のヒドロキシイオン(OH^-)である。

上記の μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物は、中心金属がハロゲン化金属(III)であるフタロシアニン(以下、ハロゲン化金属フタロシアニンという。)と中心金属がオキシ金属(IV)であるフタロシアニン(以下、オキシ金属(IV)フタロシアニンという。)とを反応させて製造される。

ハロゲン化金属(III)フタロシアニンは、例えば、式



A

[式中、RおよびM1は上記と同意義であり、Xはハロゲン原子を表す]で示される。

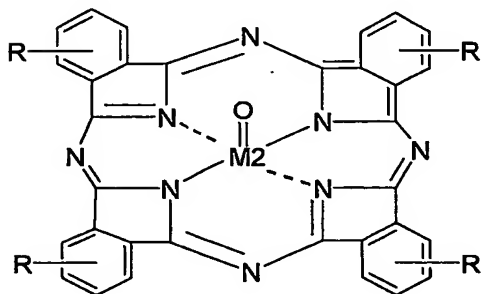
ハロゲン化金属(III)フタロシアニンは公知の方法を使用して得ることができる。例えば、1-クロロナフタレンまたはキノリンなどの高沸点有機溶媒中、フタロニトリル、1,3-ジイミノイソインドリン、あるいはそれらの誘導体を、3価の金属原子のハロゲン化物と共に反応させることにより得ることができる。さらに、生成物を、熱時濾過後、熱DMFおよびDMF等により洗浄することができる。ハロゲン化物のハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素またはヨウ素であり、

好ましくは塩素である。

上記ハロゲン化金属(III)フタロシアニンの中心金属原子M1の好ましい例として、アルミニウム[A1(III)]、ガリウム[Ga(III)]が挙げられる。但し、M1としてインジウム[In(III)]を使用しないことが好ましい。中心金属がインジウムであるハロゲン化金属(III)フタロシアニンの場合、硫酸処理によってInがフタロシアニン環より脱離し、無金属フタロシアニンが副生するため、本発明の反応が生じにくくなるからである。

ハロゲン化金属(III)フタロシアニンとしては、好ましくはクロロガリウムフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニンが挙げられる。

また、オキシ金属(IV)フタロシアニンは、例えば、式



B

〔式中、RおよびM2は上記と同意義である〕で示される。

オキシ金属(IV)フタロシアニンは公知の方法を使用して得ることができる。例えば、1-クロロナフタレンまたはキノリンなどの高沸点有機溶媒中、フタロニトリル、1,3-ジイミノイソインドリン、あるいはそれらの誘導体を、3~6価の金属原子のハロゲン化物（例えば、塩化チタン、塩化バナジル、塩化モリブデン）と共に反応させ、次いで得られた(ジ)ハロゲン化金属フタロシアニンを加水分解することにより得ることができる。加水分解は、DMF等による洗浄によって起こり得るが、必要により稀塩酸水中で行うことが好ましい。

上記オキシ金属(IV)フタロシアニンの中心金属原子M2としては、チタン(Ti)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、パラジウム(Pd)等が挙げられる。好ましいオキシ金属(IV)フタロシアニンは、チタニルフタロシアニン [O=TiPc]、バナジルフタロシアニン [O=VPc]、オキシモリブデンフタロシア

ニン [O=M o P c] である。特に、チタニルフタロシアニンが好ましい。

例えばチタニルフタロシアニンは、一般に、1-クロロナフタレンまたはキノリンのような高沸点有機溶媒中、フタロニトリルもしくは1, 3-ジイミノイソインドリンをチタン塩化物（例えば、四塩化チタン）と共に反応させ、次いで、
5 得られたクロロチタニウムフタロシアニンを、稀塩酸水中で加水分解することにより得ることができる。あるいは、フタロニトリルと四塩化チタンとを、アルコール溶媒中、プロトン授受型反応促進剤（例えば、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンダー7-セン (DBU) または1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0]-5-
10 ノネン (DBN)) の存在下で加熱還流させ、得られたジクロロチタニウムフタロシアニンを稀塩酸水中で加水分解することにより得ることができる（特開平3-21669号）。

本発明の μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物は、上記のハロゲン化金属(III)フタロシアニンとオキシ金属(IV)フタロシアニンとを反応させることにより製造できる。ハロゲン化金属(III)フタロシアニンと、オキシ金属(IV)
15 フタロシアニンの混合モル比は1 : 1、等モルであり、且つ好ましい。この混合比での反応で、目的とする μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニンが高収率で選択的に得られるからである。

上記反応として、例えば、濃硫酸の存在下に、ハロゲン化金属(III)フタロシアニンとオキシ金属(IV)フタロシアニンとを等モルずつ混合して反応させる方法
20 が挙げられる。濃硫酸として濃度95%以上の硫酸を使用するのが好ましい。

具体的には、ハロゲン化金属(III)フタロシアニンとオキシ金属(IV)フタロシアニンを、冷却下（例えば5℃以下）で濃硫酸に溶解して2～3時間反応させることができる。さらに、この反応後に、反応化合物を大量の水／氷中に注ぐことで化合物を析出させることができる。この操作によって化合物を微細化・精製
25 することができる。

なお、反応物等を濃硫酸に溶解し、その溶解物を水／氷中に注ぐことで固体を析出させて、微細化・精製する処理を「アシッドペースティング処理」という。本発明では、いわゆるアシッドペースティング処理によって、ハロゲン化金属(III)フタロシアニンとオキシ金属(IV)フタロシアニンとを反応させて μ -オキ

ソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物が得られることとなる。

上記反応の後、得られた化合物をさらに引き続きアンモニア水を用いて洗浄することにより、反応化合物から酸根を簡便に除去することができる。具体的には、水およびアンモニア溶液に反応化合物を加え、次いで濾取した化合物を水およびイオン交換水で十分に洗浄し、乾燥することにより、化合物を簡便に精製することができる。使用に好ましいアンモニア水は濃度1%以上、好ましくは5～50%のものであり、特に濃度25%のアンモニア水を使用するのが好ましい。

この方法により μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物を簡便且つ選択的に高収率で製造することができる。

本発明の μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物の製造に好ましいハロゲン化金属(III)フタロシアニン/オキシ金属(IV)フタロシアニンの組合せとして、クロロガリウムフタロシアニン/チタニルフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン/バナジルフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン/オキシモリブデンフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン/チタニルフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン/オキシモリブデンフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン/オキシパラジウムフタロシアニン等が挙げられる。さらに、これらのハロゲン化金属(III)フタロシアニン/オキシ金属(IV)フタロシアニンはそれらの芳香族環上に1以上の置換基および/または置換原子を有していてもよい。

このようにして得られる本発明の μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニンは、有機感光体等の電荷発生材料、光導電性材料、光記録材料、有機太陽電池材料、非線形光学材料等に有用である。

発明の効果

本発明により、従来、選択的製造が困難なため混合系から分離・精製することで単品を得ていた、「D- σ -A型色素」(ドナー色素(D)とアクセプター色素(A)が σ 結合でつながっている色素をいう。)である μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物が容易に得ることができる。この μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物は、有機感光体等の電荷発生材料、光導電性材料、光記録材料、有機太陽電池材料、非線形光学材料等に有用である。また、本発明

によって、分子内電子状態の分極を一義的に誘起できる μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物を、ハロゲン化金属(III)フタロシアニンとオキシ金属(IV)フタロシアニンとを反応させることによる簡便で且つ選択的に高収率で得ることができる。

5 実施例

以下、合成例及び実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

合成例 1

10 チタニルフタロシアニンの合成 [特開平 3-21669 号、実施例 1 に記載の方法]

フタロニトリル 76.2 g (約 0.6 mol)、四塩化チタン 56.4 g (約 0.3 mol)、及び *n*-アミルアルコール 200 ml の混合物中に、加熱還流下 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデ-7-セン (DBU) 91.8 g (約 0.6 mol) を約 1 時間かけて滴下し、さらに加熱還流下 6 時間攪拌した。
15 反応終了後、100℃まで放冷し、水約 30 ml を加え、しばらく攪拌した後、生成物を濾取し、ジメチルホルムアミド (DMF) 100 ml、次いでメタノール 100 ml を振りかけ洗浄した。得られたジクロロチタニウムフタロシアニンを 3% の塩酸水 1000 ml に分散し、pH が 6 以上になるまで水洗した。次いでこの水湿潤ケーキを、予め 100~120℃に加熱した DMF 約 500 ml へ
20 投入し、この温度で約 1 時間攪拌した後、熱時濾過した。得られた DMF 湿潤ケーキをメタノール 100 ml で置換して、乾燥し、チタニルフタロシアニン [O=TiPc] 29.1 g を得た。

合成例 2

25 バナジルフタロシアニンの合成 [特開平 7-247442 号、合成例 1 に記載の方法]

フタロニトリル 32.5 g と三塩化バナジウム 10.0 g とをキノリン 125 g 中で 235℃において 5~6 時間反応させ、生成物を濾取した後、200 ml の DMF (ジメチルホルムアミド) で洗浄し、必要により稀塩酸水を用いて加水分解することによりバナジルフタロシアニン [O=VPc] 19.0 g を得た。

合成例 3

オキシモリブデンフタロシアニンの合成 [特開平 8-60021 号、実施例 2 に記載の方法]

5 フタロニトリル 25.6 g と三塩化モリブデン 10.0 g を 1-クロロナフタレン 150 ml 中で 5 時間反応させた。反応終了後、熱時生成物を収集し、ケーキをジメチルホルムアミド (DMF) で振り掛け洗浄した後、再度 DMF 120 ml に分散させ、5 時間攪拌還流後、再度熱時濾過を施し、メタノールで DMF を置換した。必要により稀塩酸水を用いて加水分解することにより、15.5 g のオキシモリブデンフタロシアニン [O=MoPc] を得た。

合成例 4

10 クロロガリウムフタロシアニンの合成 [特開平 10-88023 号、合成例 1 に記載の方法]

15 四つ口フラスコにフタロニトリル 145.5 g (1.13 mol) と 1-クロロナフタレン 680 ml 及び塩化ガリウム (III) 50.0 g (0.284 mol) を仕込み、加熱した。255℃で 12 時間還流下攪拌した。その後、還流を停止し、130℃程度まで放冷後熱時濾過して、熱ジメチルホルムアミド (100℃ DMF) 2000 ml、DMF 1000 ml を用いて振りかけ洗浄した。得られたケーキを DMF 1500 ml に再度分散し、3 時間攪拌還流した後、110℃で熱時濾過後、熱 DMF (110℃) 1000 ml、DMF 1000 ml を用いて振りかけ洗浄した。この操作を 2 度繰り返した後、得られたケーキをメタノール 1000 ml 及び水 1000 ml で洗浄した後、70℃で乾燥して、クロロガリウムフタロシアニン [ClGaPc] 128.8 g (収率 73.5%) を得た。

合成例 5

25 クロロアルミニウムフタロシアニンの合成 [特開平 9-217020 号、合成例 1 に記載の方法]

4 口フラスコにフタロニトリル 180.0 g (1.41 mol) と 1-クロロナフタレン 900 ml 及び塩化アルミニウム (III) 47.0 g (0.353 mol) を仕込み、加熱した。240℃で 6 時間還流下攪拌した。その後、還流を停

止し、130℃程度まで放冷後熱時濾過して、熱トルエン（100℃）1800ml、トルエン80ml、アセトン900mlを用いて振りかけ洗浄し、トルエン100mlで置換した。得られたケーキをトルエン750ml中で3時間攪拌還流した後、100℃で熱時濾過後、熱トルエン（100℃）1800ml、
5 トルエン180ml、アセトン900mlで洗浄して、水400mlで溶媒置換した。得られたケーキを水4500mlに加え、70℃で1時間加熱分散した。熱時濾過後、アセトン900ml、水1000mlで洗浄し、70℃で乾燥してクロロアルミニウムフタロシアニン [ClAlPc] 187.6g（収率92.5%）を得た。

10 合成例6

合成例4で得られたクロロガリウムフタロシアニンを濃硫酸に溶解し、アシッドペースティング処理を行った。こうして得られた生成物は日本化学会誌 12, 878, 1997に記載されるように、ヒドロキシガリウムフタロシアニン (HOGaPc) と、 μ -オキソガリウムフタロシアニン二量体 (PcGa-O-GaPc) の混合物であることがわかっている。

15 合成例7

テトラキス *tert*-ブチルーチタニルフタロシアニンの合成

合成例1における出発物質（フタロニトリル）を、*tert*-ブチルーフタロニトリルに代えたこと以外は、合成例1と同様にしてテトラキス *tert*-ブチルーチタニルフタロシアニン [O=TiPc(*t*-Bu)₄] を合成した。

20 合成例8

テトラキス *tert*-ブチルークロロガリウムフタロシアニンの合成

合成例4における出発物質（フタロニトリル）を *tert*-ブチルーフタロニトリルに代えたこと以外は、合成例4と同様にしてテトラキス *tert*-ブチルークロロガリウムフタロシアニン [ClGaPc(*t*-Bu)₄] を合成した。

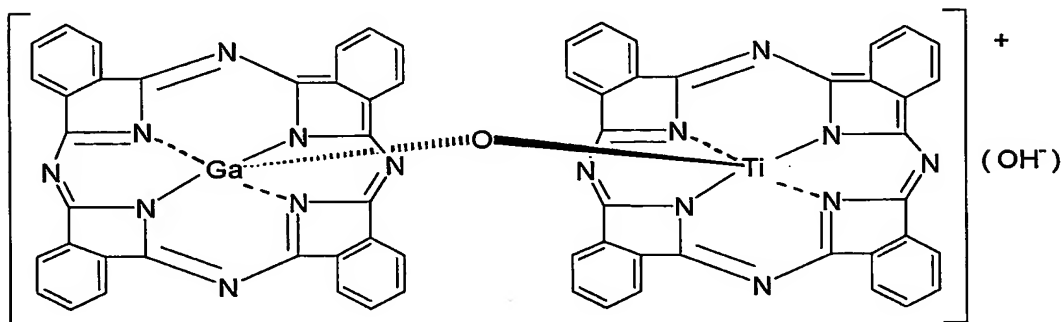
25 実施例1

ClGaPc/OTiPc(1:1)系による μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物の合成

濃硫酸358gを5℃以下に冷却し、温度を保ちながらクロロガリウムフタロ

シアニン6. 1 g (0. 010 mol) 及びチタニルフタロシアニン5. 7 g (0. 010 mol) の混合物を加え、5℃で2時間撹拌した。水0. 6 L (リットル)、氷1. 4 Lに10℃以下で滴下し、2時間分散した。静置後、減圧濾過し、水道水2. 0 Lで振りかけ洗浄した。ウェットケーキと水道水0. 2 Lを3 Lビーカーに仕込み、2時間室温分散した。減圧濾過後、水道水2. 0 Lで振りかけ洗浄した。ウェットケーキ、水0. 2 L、25%アンモニア水0. 15 Lを1 Lセパラブルフラスコに仕込み、6時間分散した。減圧濾過後、湯2. 0 L、イオン交換水1. 0 Lで振りかけ洗浄した。ウェットケーキを70℃で乾燥し、青色固体[化1]、10. 7 g (収率91. 0%) を得た。

[化1]



この化合物 (PcGa-O-TiPc : 分子量1175. 64) の元素分析結果を表1に示す。

[表1]

	C	H	N	Ga	Ti
計算値	65. 38	2. 83	19. 06	5. 93	4. 07
実測値	66. 01	2. 49	18. 11	6. 00	3. 65

この化合物のX線回折スペクトル (XRDスペクトル) を図1に示す。また、この化合物のTOF-MS (飛行時間型質量分析) による質量分析スペクトルを図2に示す。

TOF-MSの測定は、「KOMPACT MALDI III」を用いて、検出モード「POSITIVE」、引き出し電圧「LOW (5KV)」、及び飛行モード「REFLECTION」で行った。

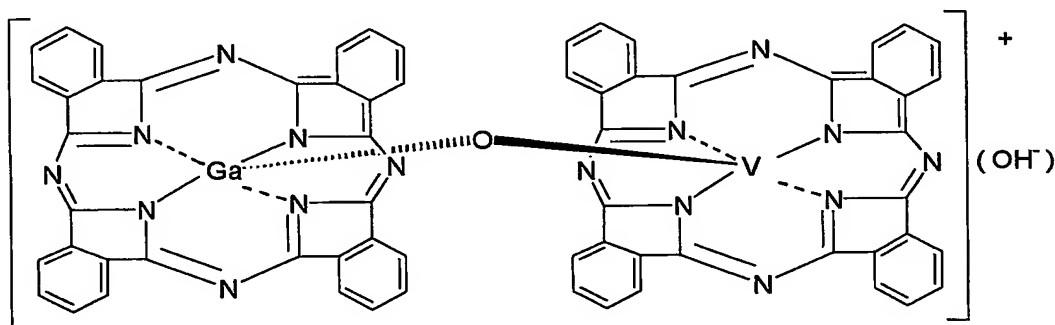
実施例2

ClGaPc/OVPc (1 : 1) 系によるμ-オキソ架橋型異種金属フタロシ

アニン化合物の合成

濃硫酸 182 g を 5℃以下に冷却し、温度を保ちながらクロロガリウムフタロシアニン 3.1 g (0.005 mol) 及びバナジルフタロシアニン 2.9 g (0.005 mol) の混合物を加え、5℃で2時間攪拌した。水 0.3 L、氷 1.0 L に 10℃以下で滴下し、2時間分散した。静置後、減圧濾過し、水道水 2.0 L で振りかけ洗浄した。ウェットケーキと水道水 0.2 L を 3 L ビーカーに仕込み、2時間室温分散した。減圧濾過後、水道水 2.0 L で振りかけ洗浄した。ウェットケーキ、水 0.2 L、25%アンモニア水 0.15 L を 1 L セパラブルフラスコに仕込み、6時間分散した。減圧濾過後、湯 2.0 L、イオン交換水 1.0 L で振りかけ洗浄した。ウェットケーキを 70℃で乾燥し、青色固体 [化2]、5.3 g (収率 90.0%) を得た。

[化2]



この化合物 (PcGa-O-VPc : 分子量 1178.72) の元素分析結果を表2に示す。

[表2]

	C	H	N	Ga	V
計算値	65.21	2.82	19.01	5.92	4.32
実測値	66.71	2.33	18.71	5.84	4.36

この化合物のXRDスペクトルを図3に示す。また、この化合物のTOF-MSによる質量分析スペクトルを図4に示す。

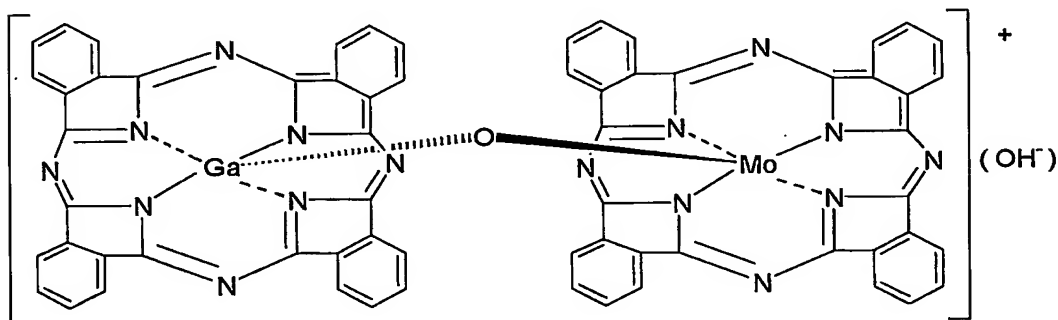
実施例3

C1GaPc/OMoPc (1:1) 系によるμ-オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物の合成

濃硫酸 190 g を 5℃以下に冷却し、温度を保ちながらクロロガリウムフタロ

シアニン 3. 1 g (0. 005 mol) 及びオキシモリブデンフタロシアニン 3. 1 g (0. 005 mol) の混合物を加え、5℃で2時間攪拌した。水 0. 3 L、氷 0. 9 L に 10℃以下で滴下し、2時間分散した。静置後、減圧濾過し、水道水 2. 0 L で振りかけ洗浄した。ウェットケーキと水道水 0. 9 L を 2 L ビーカーに仕込み、2時間室温分散した。減圧濾過後、水道水 1. 5 L で振りかけ洗浄した。ウェットケーキ、水 0. 3 L、25%アンモニア水 0. 18 L を 1 L セパラブルフラスコに仕込み、6時間分散した。減圧濾過後、湯 1. 5 L、イオン交換水 1. 0 L で振りかけ洗浄した。ウェットケーキ 33. 6 g を 70℃で乾燥し、青色固体[化3]、5. 0 g (収率 81. 7%) を得た。

[化3]



この化合物 (PcGa-O-MoPc : 分子量 1223. 72) の元素分析結果を表3に示す。

[表3]

	C	H	N	Ga	Mo
計算値	62. 82	2. 72	18. 31	5. 70	7. 84
実測値	63. 99	2. 72	18. 35	6. 26	7. 69

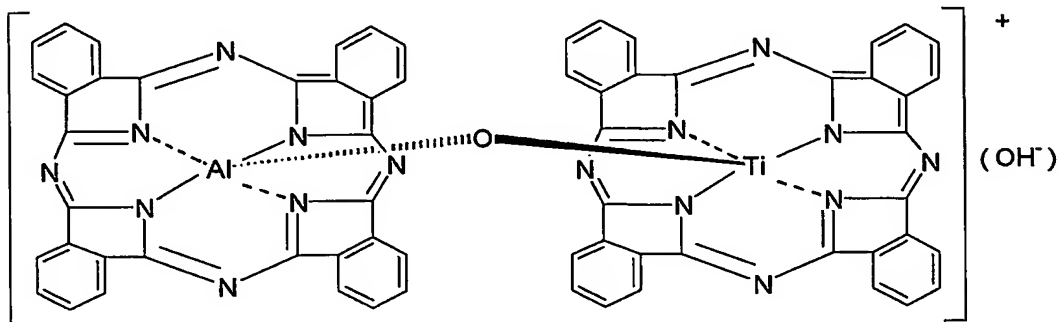
実施例 4

C1A1Pc/OTiPc (1 : 1) 系による μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物の合成

濃硫酸 176 g を 5℃以下に冷却し、温度を保ちながらクロロアルミニウムフタロシアニン 2. 9 g (0. 005 mol) 及びチタニルフタロシアニン 2. 9 g (0. 005 mol) の混合物を加え、5℃で2時間攪拌した。水 0. 4 L、氷 0. 8 L に 10℃以下で滴下し、2時間分散した。一晩静置後、減圧濾過し、水道水 2. 0 L で振りかけ洗浄した。ウェットケーキと水道水 0. 7 L を 2 L ビ

ーカーに仕込み、2時間室温分散した。減圧濾過後、水道水1.5Lで振りかけ洗淨した。ウェットケーキ、水0.2L、25%アンモニア水0.15Lを1Lセパラブルフラスコに仕込み、6時間分散した。減圧濾過後、湯1.5L、イオン交換水1.5Lで振りかけ洗淨した。ウェットケーキ30.4gを70℃で乾燥し、青色固体[化4]、4.8g（収率84.8%）を得た。

[化4]



この化合物（PcAl-O-TiPc：分子量1132.90の元素分析結果を表4に示す。

[表4]

	C	H	N	Al	Ti
計算値	67.85	2.94	19.78	2.38	4.23
実測値	66.17	2.39	18.35	2.24	4.90

この化合物のXRDスペクトルを図5に示す。また、この化合物のTOF-MSによる質量分析スペクトルを図6に示す。

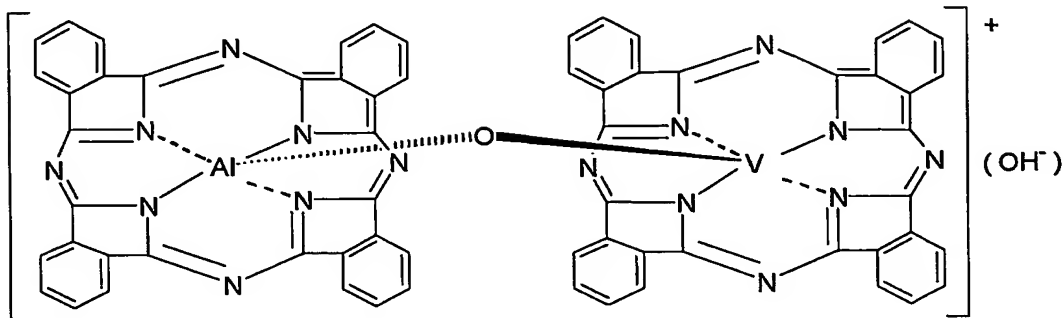
実施例5

C1AlPc/OVPc(1:1)系によるμ-オキソ架橋型異種金属フタロシアン化合物の合成

濃硫酸352gを5℃以下に冷却し、温度を保ちながらクロロアルミニウムフタロシアン5.8g（0.010mol）及びバナジルフタロシアン5.8g（0.010mol）の混合物を加え、5℃で2時間攪拌した。水0.5L、氷1.5Lに10℃以下で滴下し、2時間分散した。静置後、減圧濾過し、水1.0Lで振りかけ洗淨した。ウェットケーキと水道水1.4Lを3Lビーカーに仕込み、2時間室温分散した。ウェットケーキ、水0.4L、25%アンモニア水0.2Lを1Lセパラブルフラスコに仕込み、6時間分散した。減圧濾過後、湯

1. 5 L、イオン交換水 1. 5 L で振りかけ洗浄した。ウェットケーキを 70℃ で乾燥し、青色固体[化5]、10. 2 g (収率 89. 8%) を得た。

[化5]



5 この化合物 (PcAl-O-VPc: 分子量 1135. 98) の元素分析結果を表5に示す。

[表5]

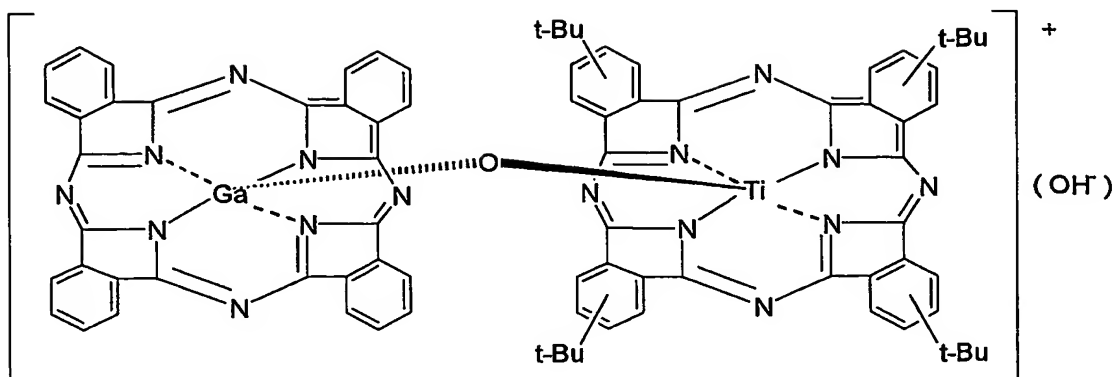
	C	H	N	Al	V
計算値	67. 67	2. 93	19. 73	2. 38	4. 48
実測値	69. 43	2. 49	19. 14	2. 20	4. 58

実施例6

10 ClGaPc / (tert-Bu)₄PcTi=O (1: 1) 系による μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物の合成

濃硫酸 74 g を 5℃ 以下に冷却し、温度を保ちながらクロロガリウムフタロシアニン 1. 16 g (1. 87 mmol) 及び (テトラ tert-ブチル) チタニルフタロシアニン 1. 50 g (1. 87 mmol) の混合物を加え、5℃ で 2 時間攪拌した。水 0. 15 L、氷 0. 3 L に 10℃ 以下で滴下し、2 時間分散した。
 15 静置後、減圧濾過し、水 0. 5 L で振りかけ洗浄した。ウェットケーキと水道水 0. 65 L を 1 L ビーカーに仕込み、2 時間室温分散した。ウェットケーキ、水 0. 4 L、25% アンモニア水 0. 1 L を 1 L セパラブルフラスコに仕込み、6 時間分散した。減圧濾過後、湯 0. 5 L、イオン交換水 1. 0 L で振りかけ洗浄した。ウェットケーキを 70℃ で乾燥し、青色固体[化6]、1. 84 g (収率 70. 2%) を得た。

[化6]



この化合物 ($\text{PcGa}-\text{O}-\text{TiPc}(\text{tert-Bu})_4$) : 分子量 1400.07 の元素分析結果を表 6 に示す。

[表 6]

	C	H	N	Ga	Ti
計算値	68.63	4.68	16.01	4.98	3.42
実測値	69.05	4.10	15.32	5.16	2.76

また、この化合物の TOF-MS による質量分析スペクトルを図 7 に示す。

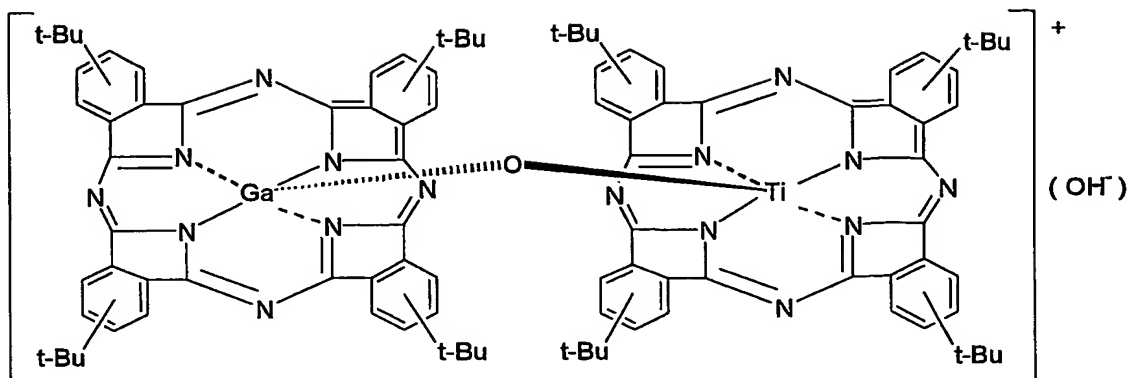
実施例 7

$(\text{tert-Bu})_4\text{PcGaCl} / (\text{tert-Bu})_4\text{PcTi}=\text{O}$ (1 :

1) 系による μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物の合成

濃硫酸 71 g を 5℃以下に冷却し、温度を保ちながら (テトラtert-ブチル) クロロガリウムフタロシアニン 1.26 g (1.50 mmol)、及び (テトラtert-ブチル) チタニルフタロシアニン 1.20 g (1.50 mmol) の混合物を加え、5℃で 2 時間攪拌した。水 0.2 L、氷 0.3 L に 10℃以下で滴下し、2 時間分散した。静置後、減圧濾過し、水 1.8 L で振りかけ洗浄した。ウェットケーキと水道水 0.4 L を 1 L ビーカーに仕込み、2 時間室温分散した。ウェットケーキ、水 0.2 L、25% アンモニア水 0.12 L を 1 L セパラブルフラスコに仕込み、6 時間分散した。減圧濾過後、湯 1.0 L、イオン交換水 1.2 L で振りかけ洗浄した。ウェットケーキを 70℃で乾燥し、青色固体 [化 7]、1.89 g (収率 77.5%) を得た。

[化 7]



この化合物（分子量 1624.5）の元素分析結果を表 7 に示す。

[表 7]

	C	H	N	G a	T i
計算値	70.98	6.02	13.80	4.29	2.95
実測値	72.35	5.82	14.04	3.65	3.14

この化合物の TOF-MS による質量分析スペクトルを図 8 に示す。また、¹H-NMR スペクトルを図 9 に、¹³C-NMR スペクトルを図 10 に、IR スペクトルを図 11 に示し、可視-近赤外吸収スペクトルを図 12 に示す。

比較例 1

μ-オキソアルミニウム／ガリウムフタロシアニン二量体の合成 [特開 2000-219817 号、実施例 1 に記載の方法]

濃硫酸 357 g を氷-メタノールで 5℃以下に冷却し、温度を保ちながら合成例 4 で得たクロロガリウムフタロシアニン 6.17 g (0.01 mol) と、合成例 5 で得たクロロアルミニウムフタロシアニン 5.75 g (0.01 mol) の混合物を加え、5℃以下で 2 時間攪拌した。これを氷 1400 g / 水 600 ml に、温度が 10℃を越えないように攪拌しながら注加し、注加終了後さらに 1 時間分散した。静置後、上澄みを除去し、濾過した。水 2000 ml で洗浄した後、ケーキを水 1800 ml 中で分散して、吸引濾過した。ケーキを水 800 ml で水洗した。水洗ケーキを温水 550 ml 及び 25% アンモニア水 66 ml に加え、還流下で 6 時間分散した。濾過後、ケーキを湯 (60℃) 600 ml、イオン交換水 (IEW) 1650 ml で洗浄した。濾液の pH と電導度がイオン交換水レベルとなったところで、70℃で乾燥し、10.5 g (収率 89.8%) の青色固体を得た。

次いで、得られた青色固体 9.0 g と *o*-ジクロロベンゼン 150 ml を 300 ml のフラスコに仕込み、170～180℃で攪拌した。生成してくる水を除去しながら10時間還流攪拌した。130℃で熱時濾過後、熱DMF (110℃) 225 ml、DMF 45 ml、メタノール90 ml、IEW 225 ml で順次振りかけ洗浄した後、得られたケーキを70℃で乾燥し、 μ -オキソアルミニウム／ガリウムフタロシアニン二量体 (PcAl-O-GaPc) を含む結晶変態を、混晶として8.4 g (収率95%) 得た。

比較例 2

合成例1で得られたチタニルフタロシアニン (O=TiPc) と、合成例4で得られたクロロガリウムフタロシアニン (ClGaPc) とを等モルずつ単純に混合した試料を作成した。

この試料の元素分析結果を表8に示す。

[表 8]

	C	H	N	Ga	Ti	Cl
計算値	64.37	2.68	18.77	5.84	4.01	2.98
実測値	63.24	2.59	18.21	6.26	3.81	2.91

この化合物のTOF-MSによる質量分析スペクトルを図13に示す。

比較例 3

合成例1で得られたチタニルフタロシアニンと、合成例6のヒドロキシガリウムフタロシアニンと μ -オキソガリウムフタロシアニン二量体の混合物であることが分かっている生成物を同量ずつ単純に混合した試料を作成した。

質量分析

以下の条件で、作成した試料10点について、TOF-MSによる質量分析を行った。

[表 9]

	X-M1Pc	O=M2Pc	反応条件	TOF-MS分析結果
実施例 1	ClGaPc	TiOPc	実施例 1 記載	[M-OH] ⁺ (1159. 3) 選択的 GaPc (1) GPLほぼなし
実施例 2	ClGaPc	VOPc	実施例 2 記載	[M-OH] ⁺ (1162. 6) 選択的 GPL (ほぼなし)
実施例 3	ClGaPc	MoOPc	実施例 3 記載	[M-OH] ⁺ (1206. 7) 選択的 GaPc (1) GPL (ほぼなし)
実施例 4	ClAlPc	TiOPc	実施例 4 記載	[M-OH] ⁺ (1115. 8) 選択的 AlPc (m) APL (ほぼなし)
実施例 5	ClAlPc	VOPc	実施例 5 記載	[M-OH] ⁺ (1118. 7) 選択的 AlPc (1) APL (ほぼなし)

[表 10]

	X-M1Pc	O=M2Pc	反応条件	TOF-MS分析結果
実施例 6	ClGaPc	TiOPc (t-Bu) ₄	実施例 6 記載	[M-OH] ⁺ (1383. 6) 選択的 GaPc (1)
実施例 7	ClGaPc (t-Bu) ₄	TiOPc (t-Bu) ₄	実施例 7 記載	[M-OH] ⁺ (1607. 5) 選択的 GaPc (1)
比較例 1	ClGaPc: ClAlPc =1:1	—	比較例 1 記載 (混晶)	M ⁺ (1137) GPL APL
比較例 2	ClGaPc	TiOPc	比較例 2 記載 (単純混合)	M ⁺ (1159. 3、なし) GaPc (1)
比較例 3	HOGaPc GPLを 含む	TiOPc	比較例 3 記載 (単純混合)	M ⁺ (なし) GPL/HOGaPc/GaPc (1) TiOPc (s)

表 9、表 10 中の各略号は以下のとおりである。

ClGaPc : クロロガリウムフタロシアニン

ClAlPc : クロロガリウムフタロシアニン

TiOPc : チタニルフタロシアニン

VOPc : バナジルフタロシアニン

MoOPc : オキシモリブデンフタロシアニン

GPL : μ-オキソ-ガリウムフタロシアニン二量体

APL : μ-オキソ-アルミニウムフタロシアニン二量体

HOG a P c : ヒドロキシガリウムフタロシアニン

(1) : ピーク強度大

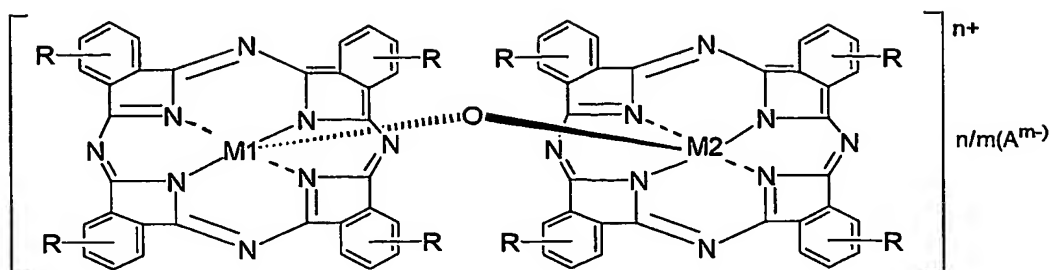
(m) : ピーク強度中

(s) : ピーク強度小

- 5 また、表 9、表 10 の M^+ および $[M-OH]^+$ は、TOF-MS 分析における異種金属フタロシアニン二量体の親ピーク (PP) を示す。

請求の範囲

1. 式



I

〔式中、M1は最大3の原子価をとることができる金属原子（但しインジウムを除く）を表し、M2は4の原子価をとることができる金属原子を表し、Rはそれぞれ独立して1またはそれ以上の置換基および/または置換原子を表し、 (A^m-) はm価の対アニオンAを表し、 n/m は対アニオンの個数を表し、nはM2の原子価に対応して0または1～3から選択される整数を表し、mは1又は2を表す。〕

で示されるμ-オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物。

2. 前記M1が周期表3A族および3B族の金属原子からなる群から選択される、請求項1記載のμ-オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物。

3. 前記M1がスカンジウム、イットリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、およびタリウムからなる群から選択される、請求項1記載のμ-オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物。

4. 前記M1がガリウムまたはアルミニウムである、請求項1記載のμ-オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物。

5. 前記M2が周期表4A～7A族、8族、および4B～6B族の金属原子からなる群から選択される、請求項1～4いずれかに記載のμ-オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物。

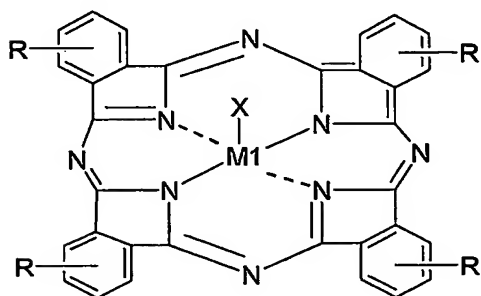
6. 前記M2がチタン、バナジウム、およびモリブデンからなる群から選択される、請求項1～4いずれかに記載のμ-オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物。

7. 前記M2がチタンである、請求項1～4いずれかに記載のμ-オキソ架橋型

異種金属フタロシアニン化合物。

8. 中心金属がハロゲン化金属(III)であるフタロシアニンと中心金属がオキシ金属(IV)であるフタロシアニンとを等モルずつ反応させる工程を包含する、請求項1～7いずれかに記載の μ -オキソ架橋型異種金属フタロシアニン化合物の製造方法。

9. 前記ハロゲン化金属(III)フタロシアニンが、式



A

[式中、M1は最大3の原子価をとることができる金属原子（但しインジウムを除く）を表し、Rはそれぞれ独立して1またはそれ以上の置換基および/または置換原子を表し、Xはハロゲン原子を表す。]

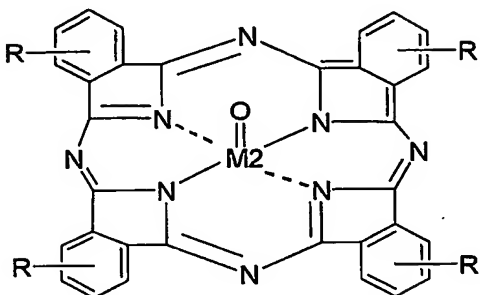
である、請求項8記載の方法。

10. 前記M1が周期表3A族および3B族の金属原子からなる群から選択される、請求項9記載の方法。

15. 11. 前記M1がスカンジウム、イットリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、およびタリウムからなる群から選択される、請求項9記載の方法。

12. 前記M1がガリウムまたはアルミニウムである、請求項9記載の方法。

1 3. 前記オキシ金属 (IV) フタロシアニンが、式



B

[式中、M2は4の原子価をとることができる金属原子を表し、Rはそれぞれ独立して1またはそれ以上の置換基および/または置換原子を表す。]

である、請求項8～12いずれかに記載の方法。

1 4. 前記M2が周期表4A～7A族、8族、および4B～6B族の金属原子からなる群から選択される、請求項13記載の方法。

1 5. 前記M2がチタン、バナジウム、およびモリブデンからなる群から選択される、請求項請求項13記載の方法。

1 6. 前記M2がチタンである、請求項13記載の方法。

1 7. 得られた化合物をアンモニア水を用いて洗浄する工程を更に包含する、請求項8～16いずれかに記載の方法。

図 1

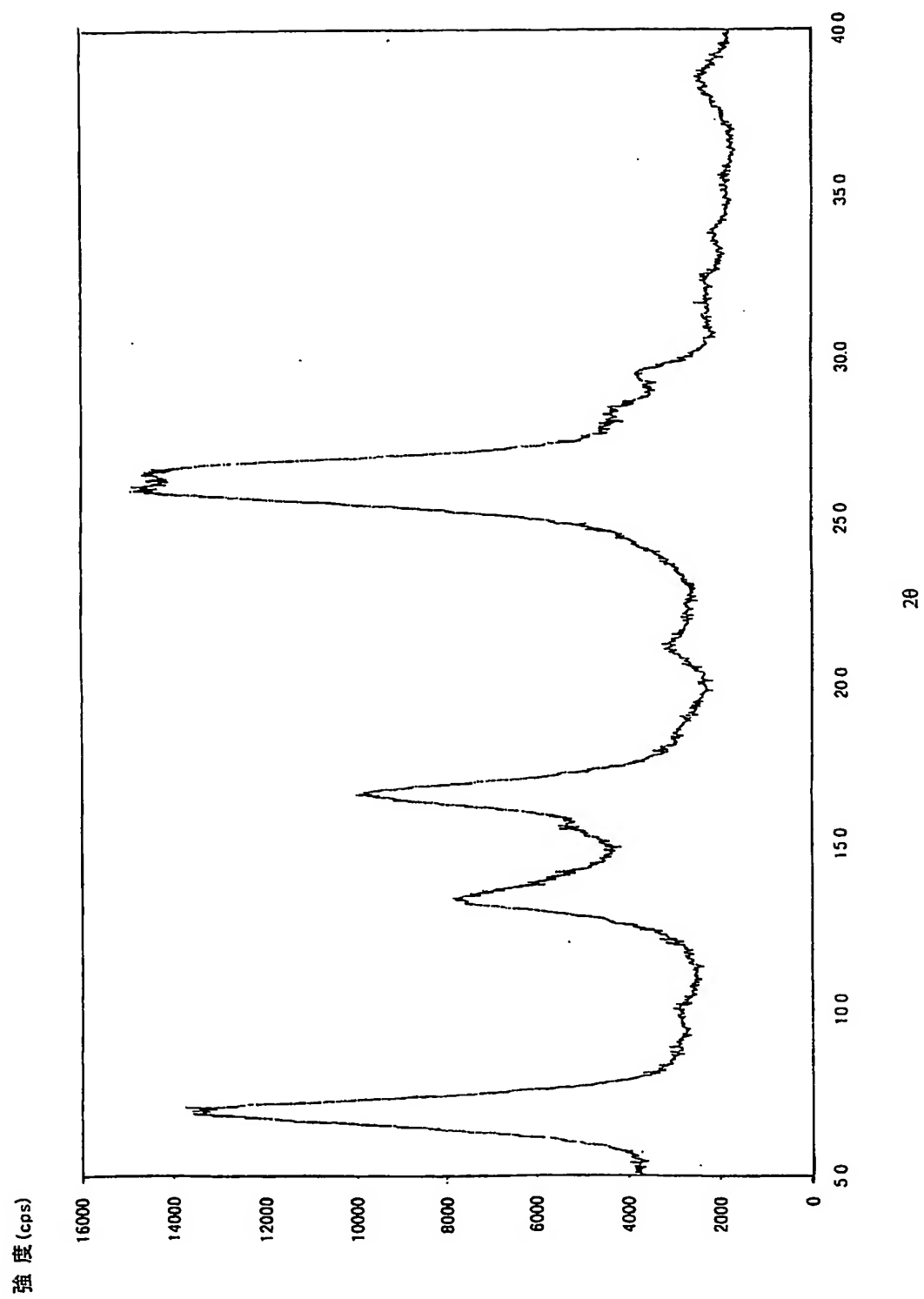


図 2

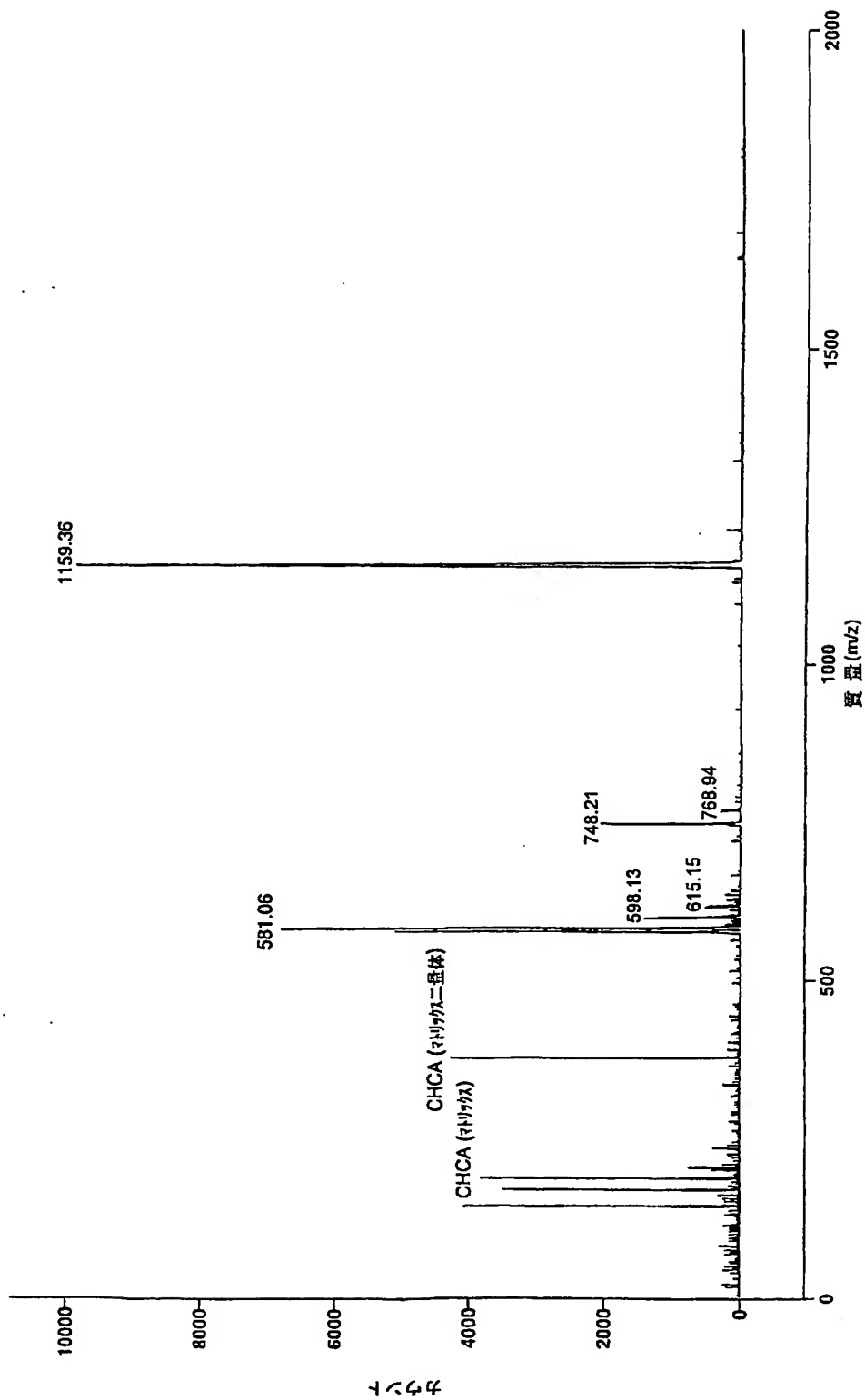
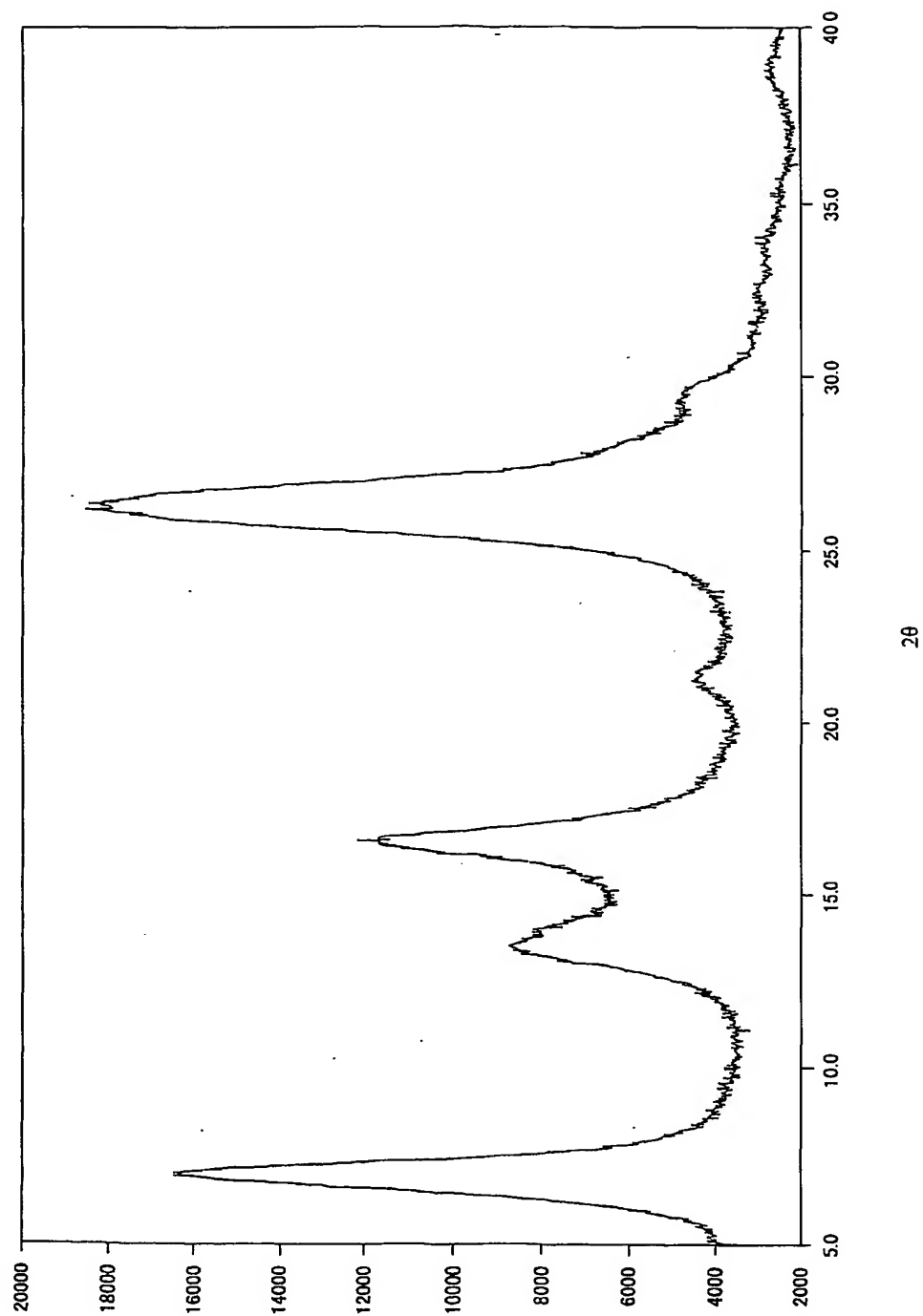
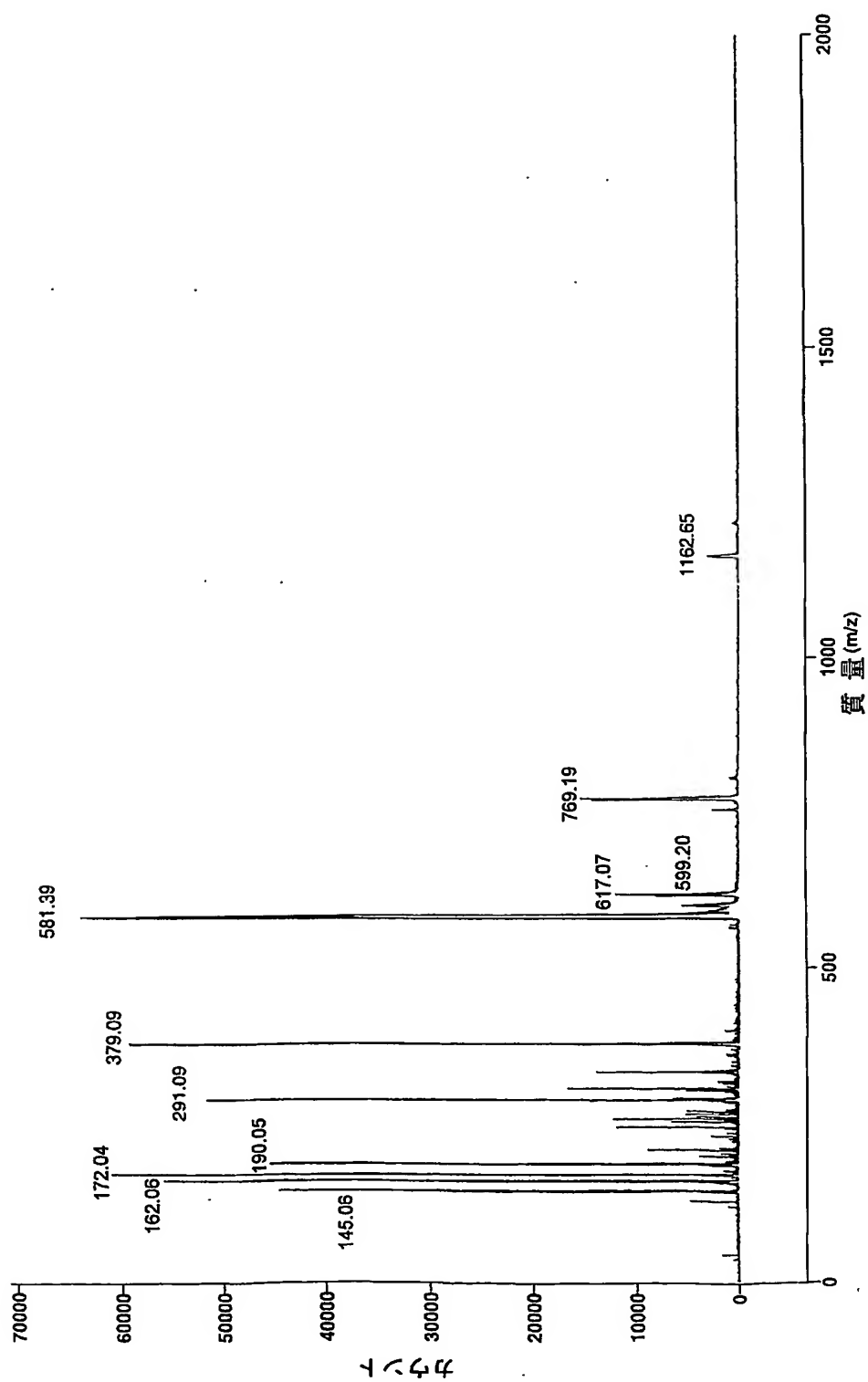


図 3



4/13

図 4



5/13

図 5

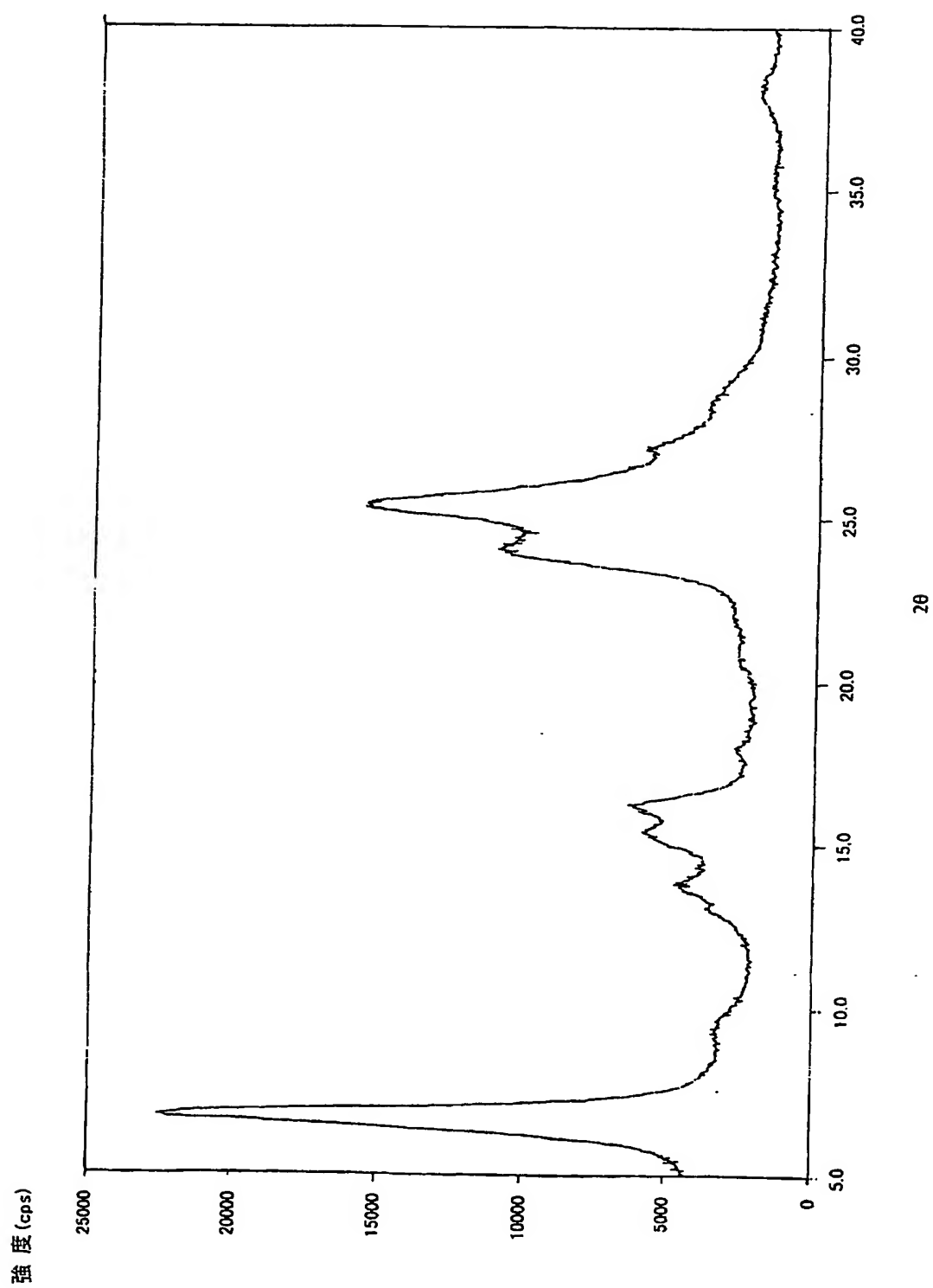
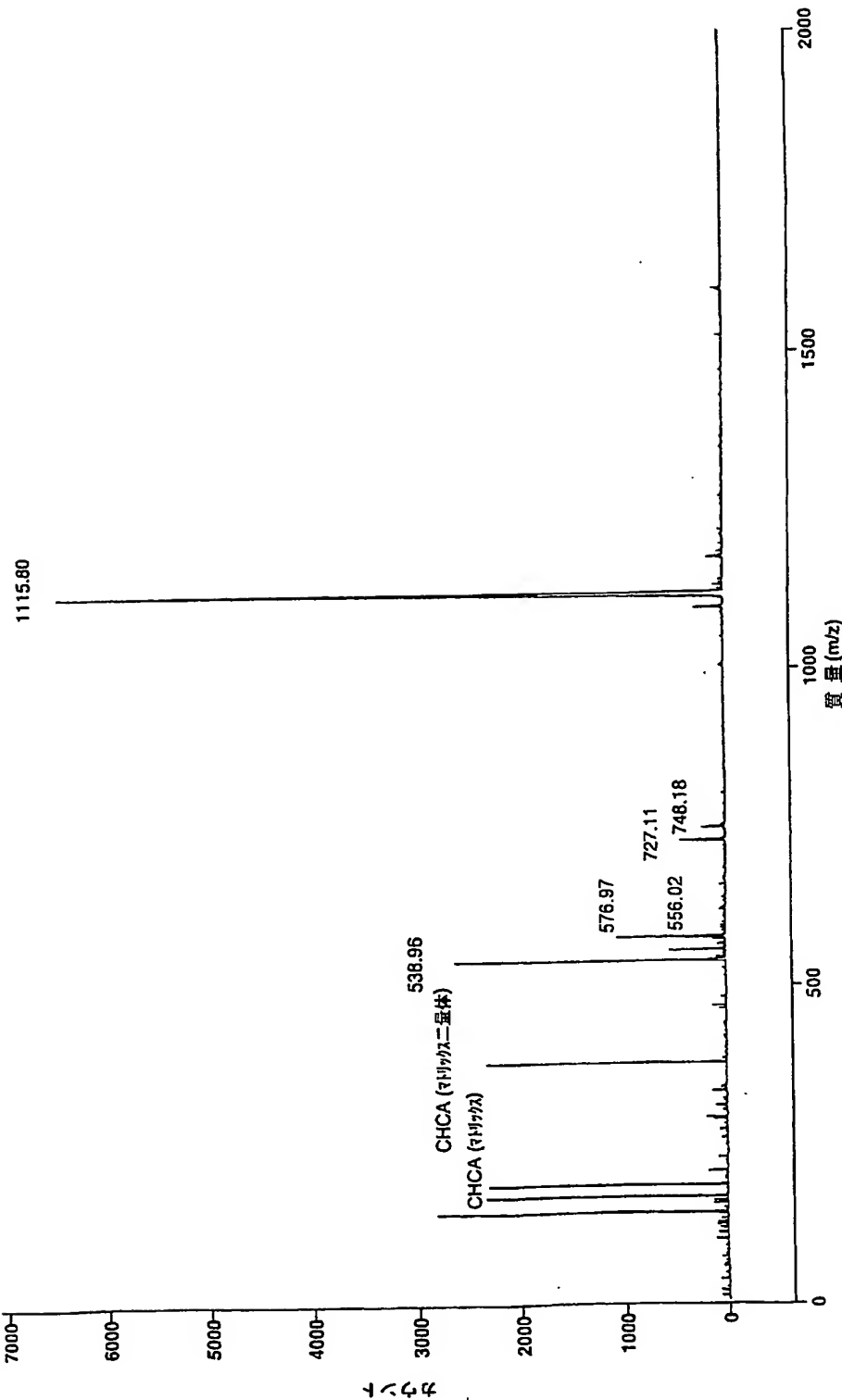
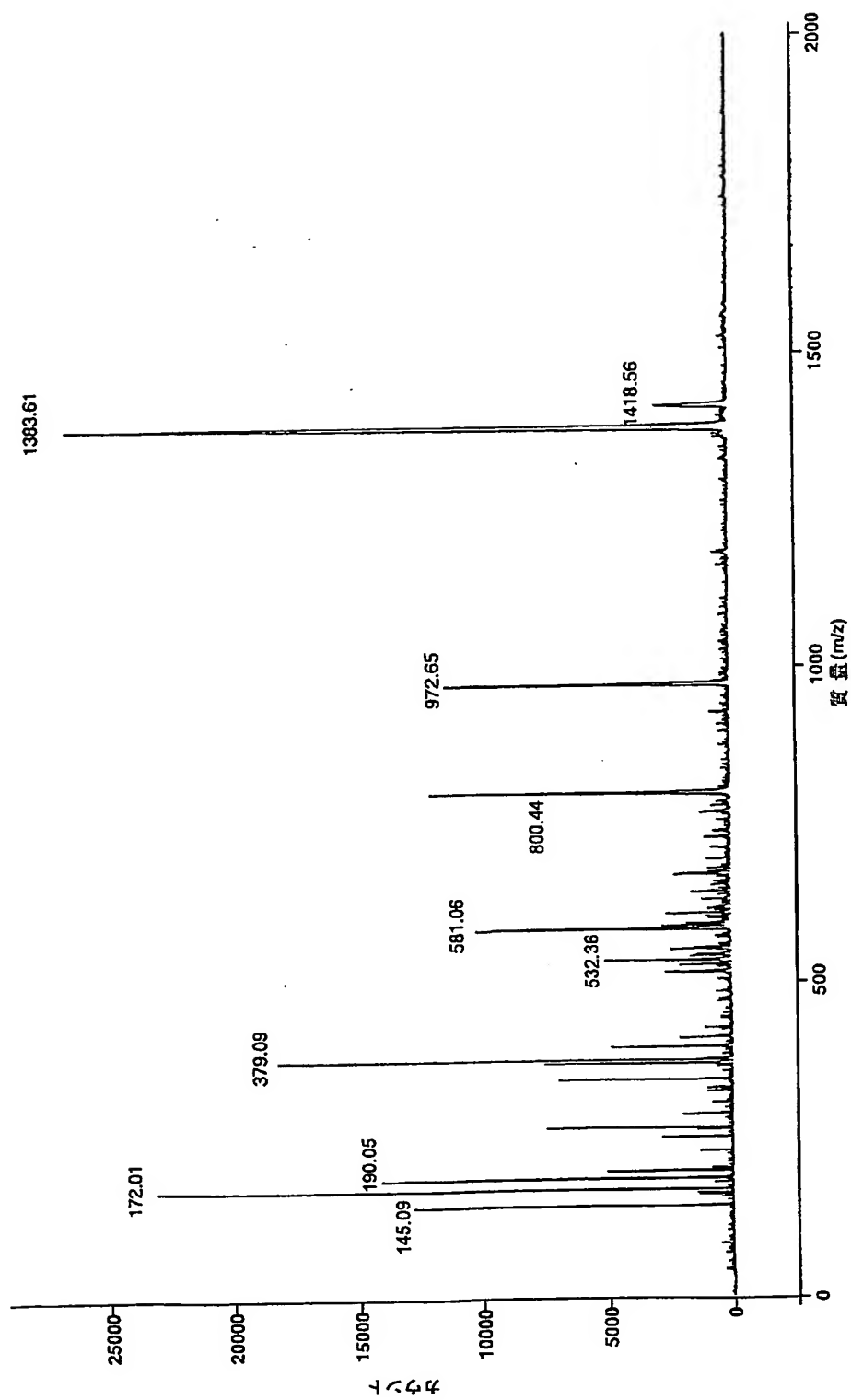


図 6



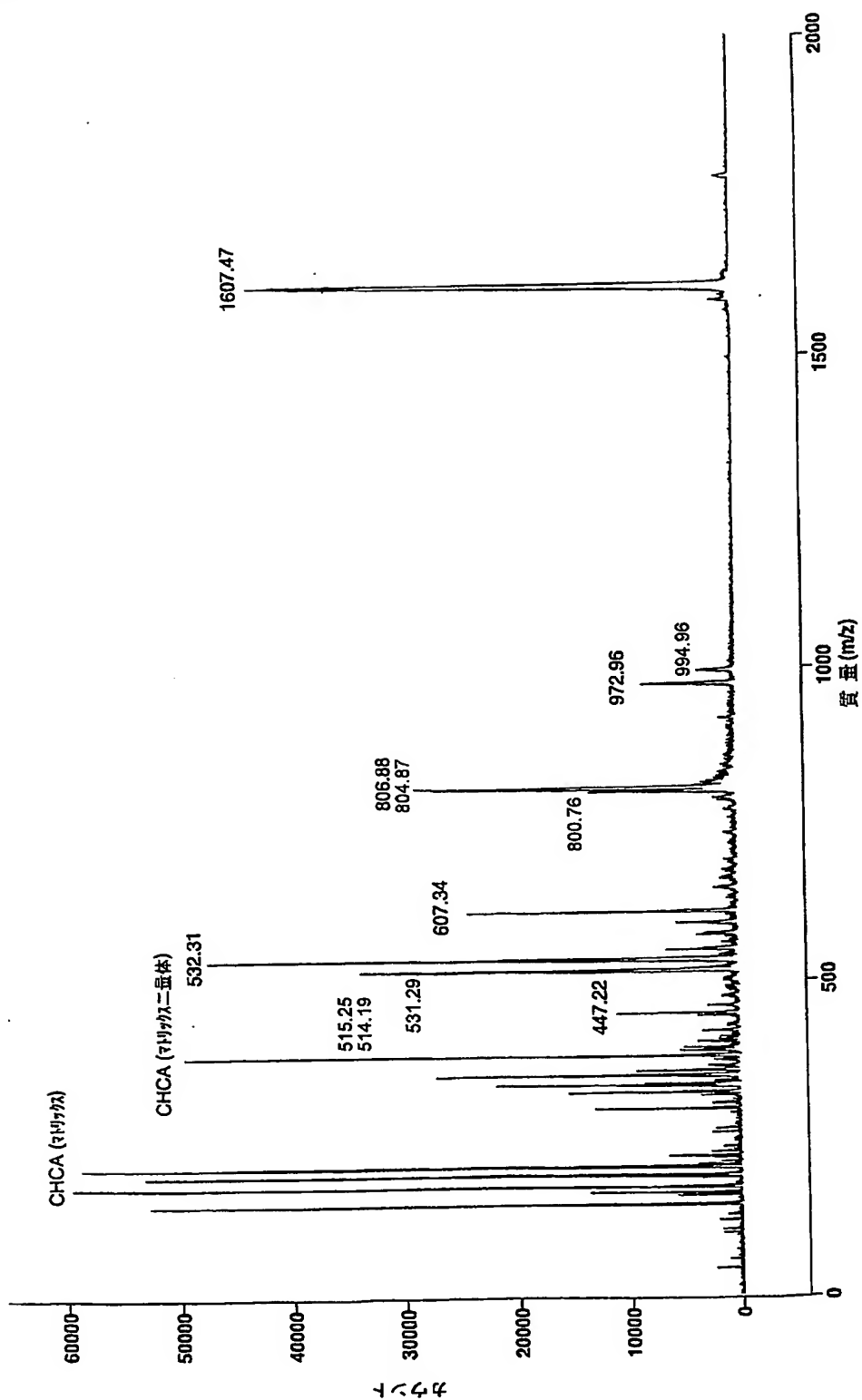
7/13

図 7

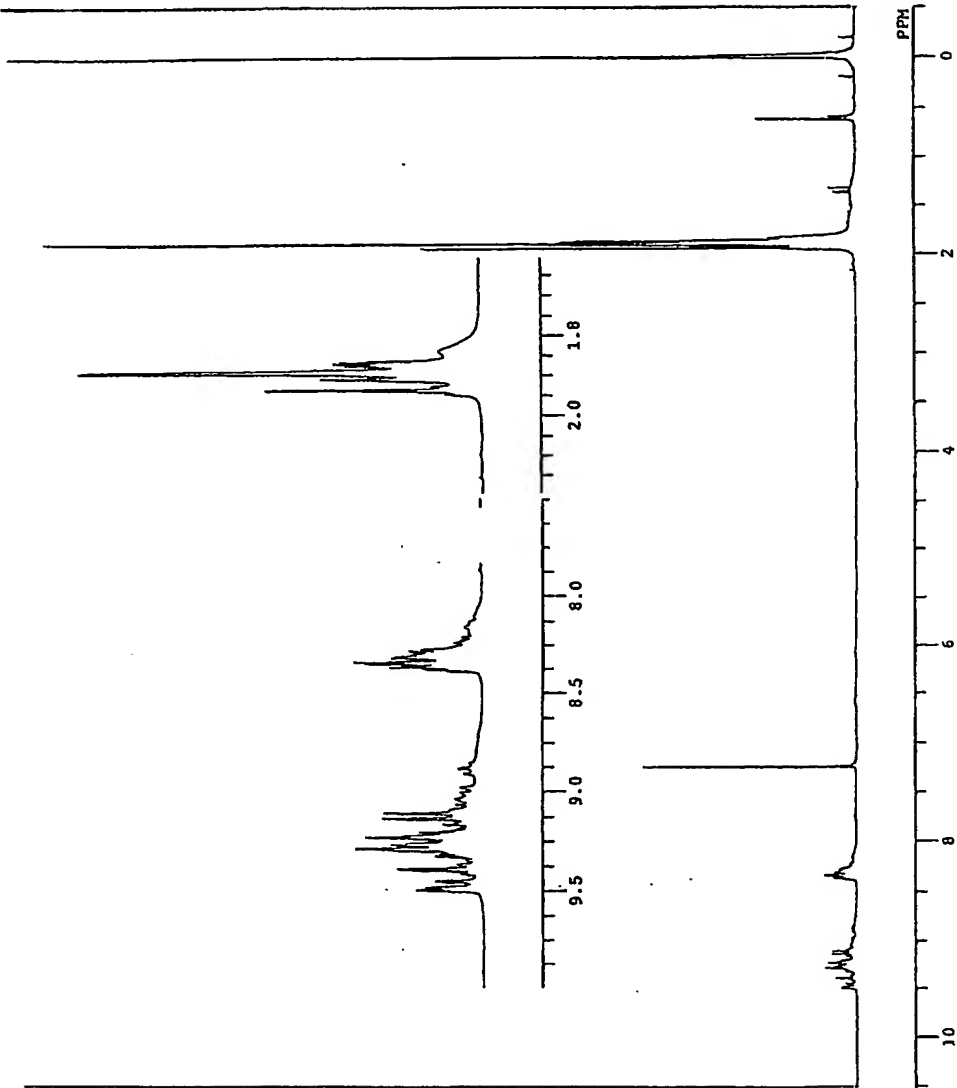


8/13

図 8

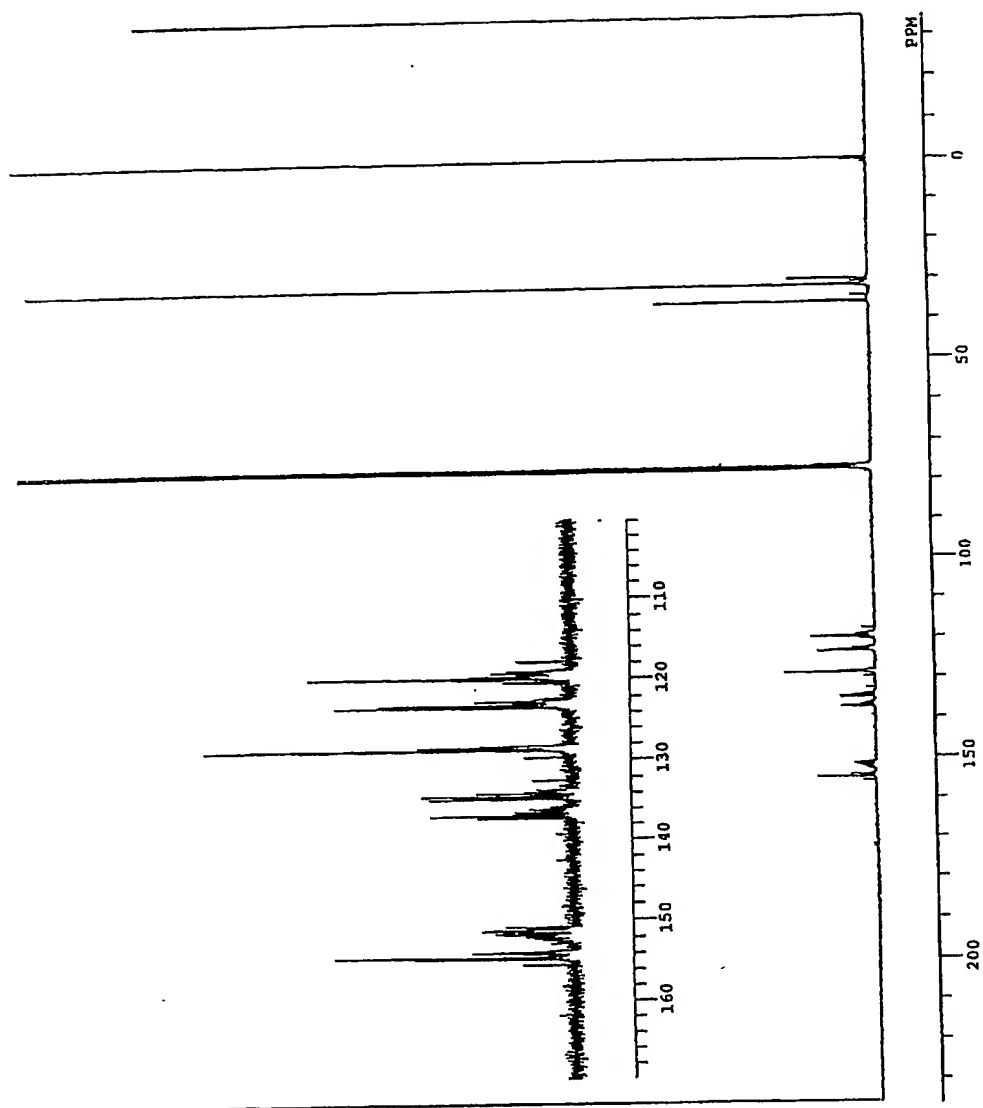


9



10/13

図 10



11/13

図 1 1

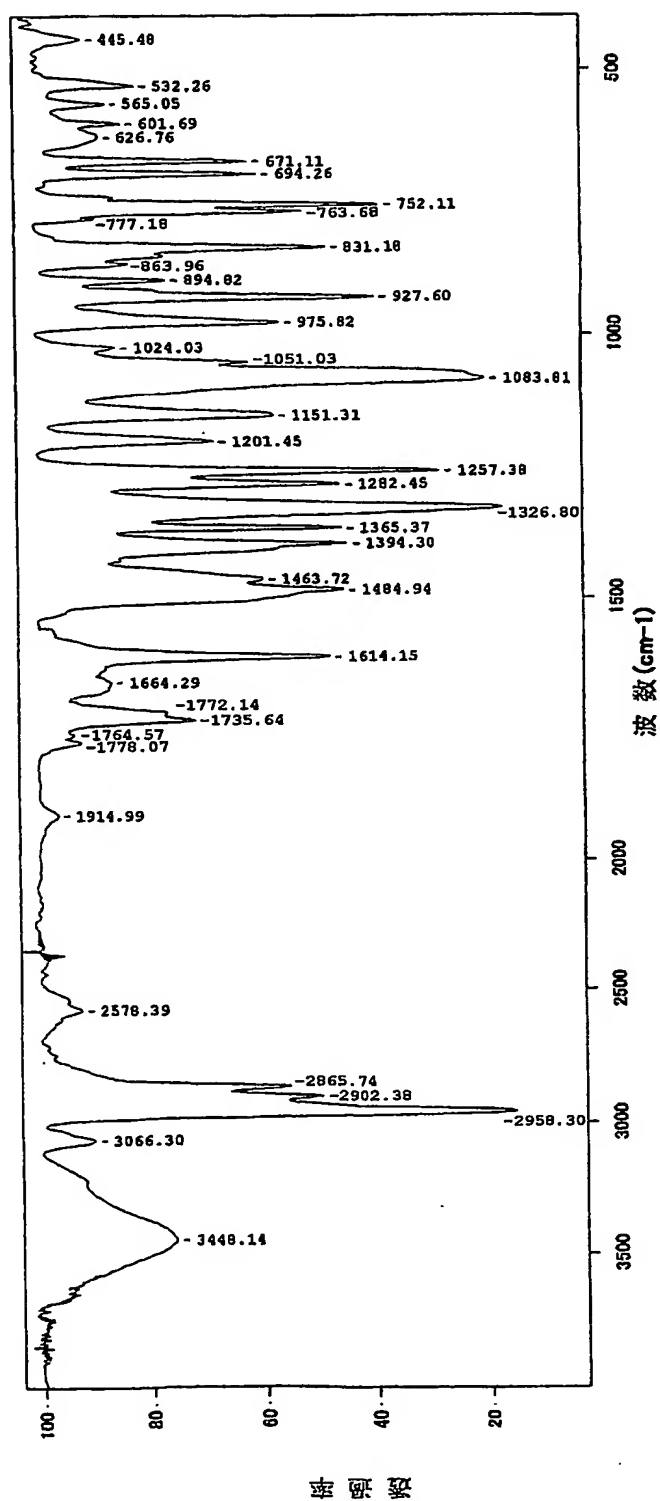
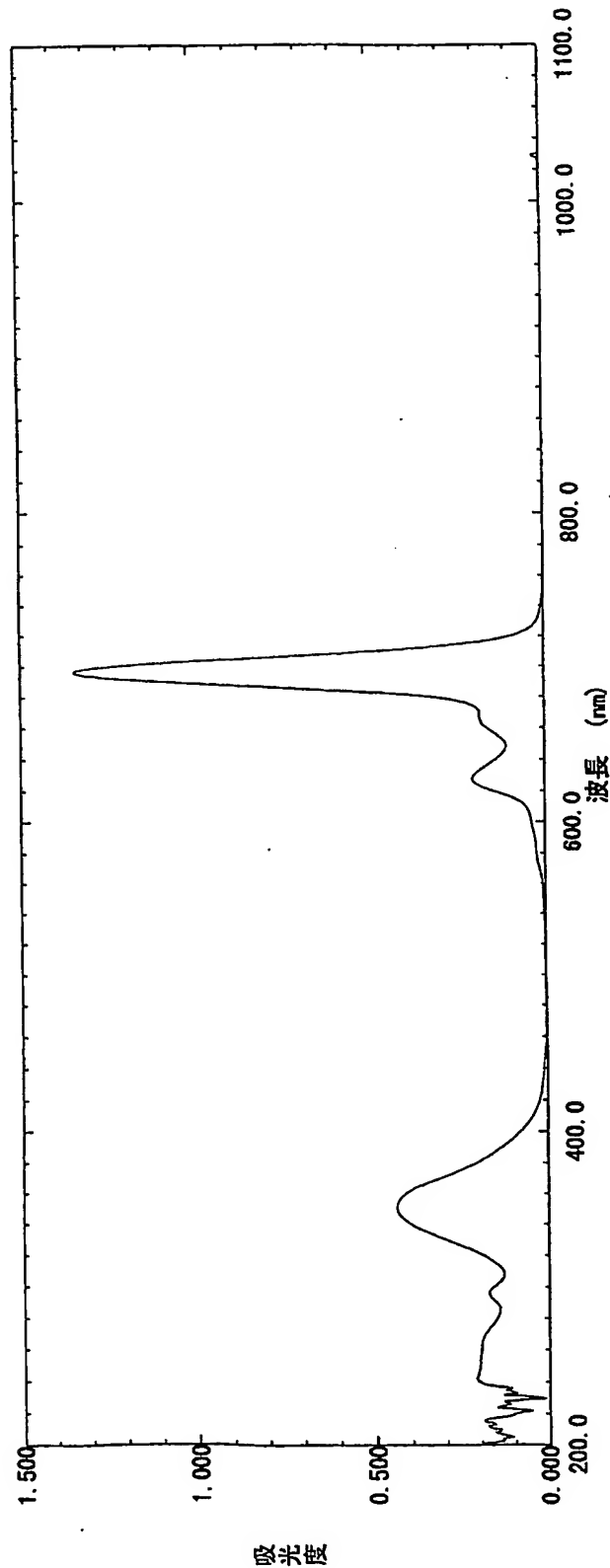
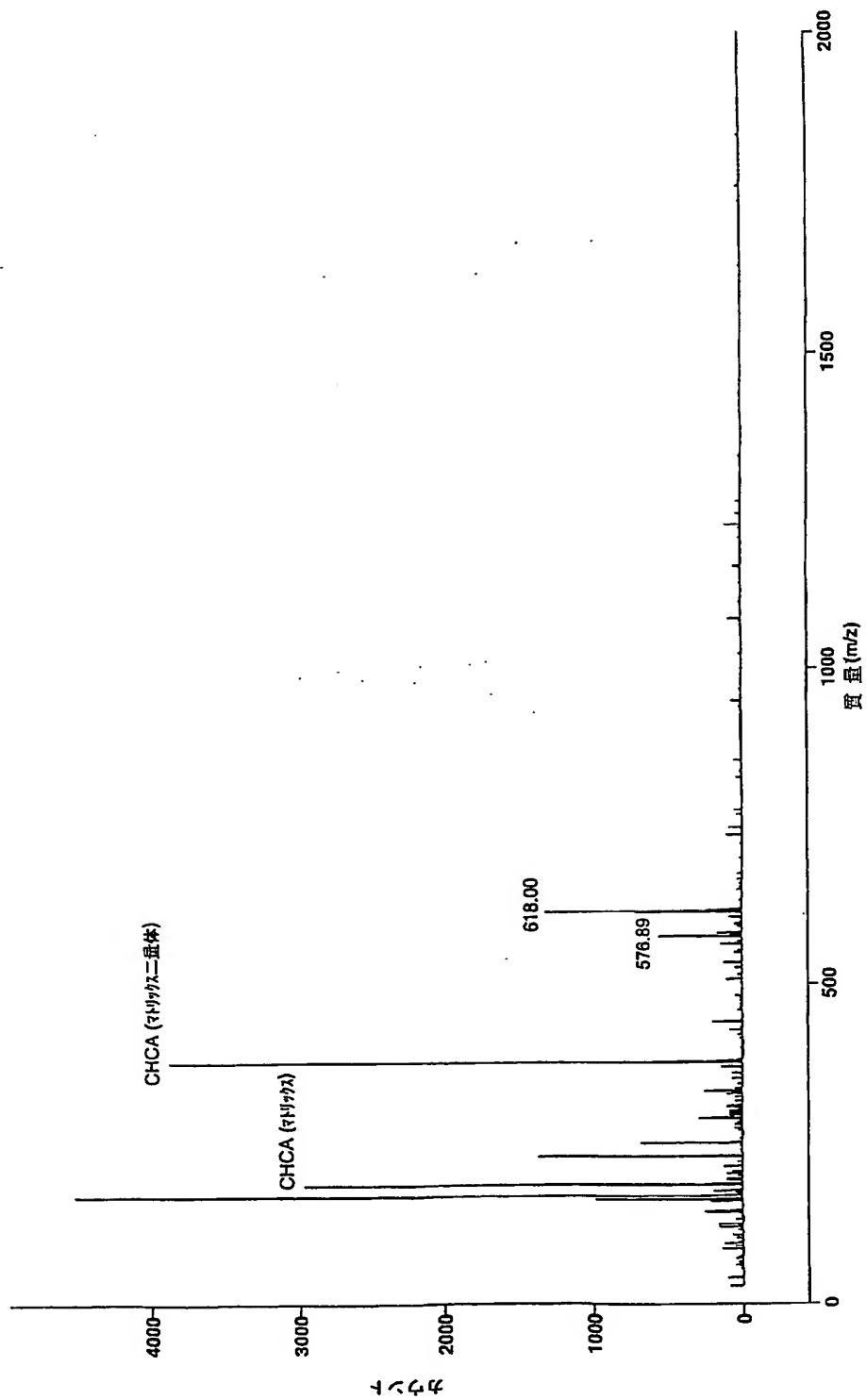


図 1 2



13/13

図 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09B47/12, 47/067, 47/08, C07D487/22, G03G5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09B47/12, 47/067, 47/08, C07D487/22, G03G5/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-145550 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94), Full text (Family: none)	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 August, 2003 (22.08.03)

Date of mailing of the international search report
09 September, 2003 (09.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 9 B 4 7 / 1 2, 4 7 / 0 6 7, 4 7 / 0 8, C 0 7 D 4 8 7 / 2 2, G 0 3 G 5 / 0 6

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 9 B 4 7 / 1 2, 4 7 / 0 6 7, 4 7 / 0 8, C 0 7 D 4 8 7 / 2 2, G 0 3 G 5 / 0 6

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 6 - 1 4 5 5 5 0 A (日立化成工業株式会社) 1 9 9 4 . 0 5 . 2 4, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 8 . 0 3

国際調査報告の発送日

09.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴吹 智子

4 H

3 2 3 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3